

D2

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C09G 1/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97126031.1

EP 0846741 (A1)
US 6,027,669 (A1)
[11] 公开号 CN 1185471A

[43]公开日 1998年6月24日

[22]申请日 97.12.5

[30]优先权

[32]96.12.5 [33]JP[31]325616 / 96

[32]96.12.5 [33]JP[31]325618 / 96

[32]96.12.5 [33]JP[31]325619 / 96

[32]96.12.5 [33]JP[31]325614 / 96

[71]申请人 不二见株式会社

地址 日本爱知县

[72]发明人 三蒲司朗 河村笃纪 玉井一诚

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 抛光剂组合物

[57]摘要

一种抛光剂组合物，它包含气相二氧化硅、碱性钾化合物及水，其电导率为 100—5, 500 μ S / cm。

(BJ)第 1456 号

说明书

抛光剂组合物

本发明涉及一种抛光剂组合物，所述的抛光剂组合物可用于对半导体、光掩模、各种用于存储硬盘的基片、各种合成树脂制的工业产品以及其部件进行抛光；具体说来，本发明涉及一种适用于对半导体工业中的电路晶片表面进行平整抛光的抛光剂组合物；更具体说来，本发明涉及一种效率很高，可以在抛光作为层间介电层的二氧化硅过程中形成质量优良的抛光表面抛光剂组合物，迄今为止是一种化学机械抛光技术(以下详述)用于上述用途的；本发明具体涉及一种抛光剂组合物，它在循环使用时抛光二氧化硅薄膜的速率减少得较慢，所述的抛光剂组合物的抛光稳定性很好。

近年来，包括计算机在内的所谓高技术产品的发展令人注目。而对应用于大规模积成电路等部件来说，在高密度及高速度方面，每年都有不断的发展。因此，在半导体电路元件(晶片)的设计图案上，都要求着线路的细化，这样，用于元件制造过程中的焦深就日益变浅，而形成图案表面的平整度要求也变得日益苛刻。

另外，为克服因减小线路细度而导致的接线电阻增加，人们将元件层叠起来，以减短线路的长度，但是，由于会对元件层叠形成障碍，所形成的图案表面上面的陡高就成了问题。

因此，为进行这种线路的细化并将元件层叠，须对元件表面进行平整化研磨去除这些陡高。对平整化来说，人们对此使用了玻璃上旋转、蚀刻阻挡衬里(resist etch back)或其它的平整化方法。

然而，在使用通常的平整化方法时，很难获得球状平整化(完全平整化)，而这是制造先进的元件所要求的，尽管部分的平整化是可能的。因此，有人研究了一种化学机械抛光方法(以下简称为“CMP”)用于平整化，它是机械抛光即物理抛光与化学抛光的结合。

不仅对于 CMP，在半导体晶片的各种类型抛光中，对抛光剂组合物中含有金属污染物特别是钠的夹杂物应该加以注意。这是因为如果不在抛光工艺之后的清洗过程中完全除去这些金属污染物，则半导体的电性能将会改变。因此，要求抛光剂组合物是高纯的，因此必然要求其原料也是高纯的。

由于上述的技术原因，气相二氧化硅常被用作半导体晶片研磨用的磨粒料。在用作磨粒的二氧化硅中，气相二氧化硅的特征在于，易于获得高纯的二氧化

硅，而且其研磨二氧化硅薄膜的抛光速率大于其它二氧化硅，例如，大于胶态二氧化硅。因此，在通常的 CMP 方法中，一般是使用将氢氧化钾、氨及其它物质添加于由气相二氧化硅及水构成的基料制成的抛光剂组合物。

然而，问题是，CMP 方法的成本很高。其原因是，CMP 过程比较复杂；需要投资较大的设备；用于 CMP 方法中的消耗品，如抛光剂组合物等的价格昂贵，等等。同样，就上述含有气相二氧化硅的抛光剂组合物而言，气相二氧化硅也相当昂贵，由此，人们在各个方面在研究开发一种可降低成本的抛光剂组合物。

作为上述研究之一，有人提出将用于 CMP 的抛光剂组合物循环使用的方法。但是，所述抛光剂组合物循环使用时，其问题是：对例如二氧化硅薄膜的表面进行抛光时，抛光剂组合物的抛光速率因重复使用而逐渐降低，导致其抛光过程不稳定。

为解决这个问题，本发明者进行了广泛的研究，结果发现：对含有气相二氧化硅和水的抛光剂组合物添加一种碱性钾化合物，可使其电导率达到 $100-5,500 \mu s/cm$ ；而添加一种含氮碱性化合物时，可使其电导率达到 $100-1,500 \mu s/cm$ ；而这类抛光剂组合物循环使用时，其对如二氧化硅薄膜表面的抛光速率的降低可被克服，结果其抛光过程可以稳定。本发明者还发现：使含有胶态二氧化硅和水的抛光剂组合物的电导率达到 $30-5,00 \mu s/cm$ ；或者对所述抛光剂组合物再添加一种含氮化合物使其电导率达到 $30-1,500 \mu s/cm$ ；则循环使用所述抛光剂组合物，可以获得如同上述一样的效果。

上述含有气相二氧化硅或胶态二氧化硅的通常抛光剂组合物还含有大量可能用于增加其抛光速率的化合物。因此其电导率大于本发明抛光剂组合物的电导率。而令人吃惊的是，本发明具有某一特定电导率的抛光剂组合物并不会显著降低其抛光速率，即使是循环使用时，其抛光速率的降低也很小。

本发明意在提供一种抛光剂组合物，它的特征在于：它是高纯的，其对二氧化硅薄膜的抛光速率很高；可以获得质量优良的抛光表面；其它的基本抛光特性不受影响，而这些特性对于 CMP 方法的抛光剂来说是所希望的。本发明特别意在提供一种循环使用的抛光剂组合物，即使在反复使用时，其对表面的抛光速率降低是很小的，使得所述抛光过程能够稳定。

本发明抛光剂组合物的第一种为含有气相二氧化硅、一种碱性钾化合物及水的抛光剂组合物，其电导率为 $100-5,500 \mu s/cm$ 。本发明抛光剂组合物的第二种为含有气相二氧化硅、一种含氮碱性化合物及水的抛光剂组合物，其电导率为 $100-1,500 \mu s/cm$ 。本发明的抛光剂组合物的第三种为含有胶态二氧化硅及水的

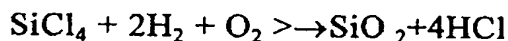
抛光剂组合物，其电导率为 30-5,000 μ s/cm。本发明抛光剂组合物的第四种为含有胶态二氧化硅、一种含氮碱性化合物及水的抛光剂组合物，其电导率为 30-1,500 μ s/cm。

本发明的抛光剂组合物具有对抛光表面很高的抛光速率。而且，本发明抛光剂组合物在循环使用时，其对表面抛光速率的降低小于电导率高的通常抛光剂组合物的抛光速率的降低，结果其抛光过程很稳定。

气相二氧化硅/胶态二氧化硅

本发明的抛光剂组合物含有气相二氧化硅(fumed silica)或胶态二氧化硅(colloidal silica)作为其主要磨粒。

本发明的气相二氧化硅是在一定高温下(包括燃烧)将一种前体材料进行热解生成的二氧化硅，该前体材料例如卤化物特别是氯化物。例如，在空气中燃烧四氯化硅和氢，可制得气相二氧化硅。其反应式如下：



这种气相二氧化硅的粒子通常具有二次粒子的形状，该二次粒子具有由数个或数十个细微初级粒子聚集而成的链状结构。这些气相二氧化硅在市场上可以购得，例如，可从日本 Aerosil 公司购得的商品名为 Aerosil 的产品。

另一方面，用于本发明的胶态二氧化硅为水胶态二氧化硅或其凝胶，它包括所有的非晶态二氧化硅在液体中的稳定分散液。作为这种胶态二氧化硅的制造方法，有湿法、硅胶溶法、离子交换方法、有机硅化合物水解法等。然而，制造本发明用的胶态二氧化硅的方法可以不受限制，只要本发明的效果不受影响。理想的是，用于本发明的胶态二氧化硅含有的金属要尽量少。可以通过其制造方法或离子交换处理进行纯化等来降低金属含量。

用于本发明的气相二氧化硅或胶态二氧化硅是通过一种机械作用作为磨粒对表面进行抛光的。由 BET 方法测得的比表面积计算出的气相二氧化硅球形粒子的平均粒径通常是 5-80nm，最好是 10-65nm。由 BET 方法测得的比表面积计算出的胶态二氧化硅球形粒子的平均粒径通常是 5-200nm，最好是 10-150nm。如果气相二氧化硅的平均粒径超过 80nm，或者如果胶态二氧化硅的平均粒径超过 200nm，则抛光表面有时会粗糙乃至产生划痕。另一方面，如果气相二氧化硅或胶态二氧化硅的平均粒径小于 5nm，则抛光速率显著降低，这是无法使用的。

用于本发明的气相二氧化硅含量通常占抛光剂组合物总量的 0.1-50 % (重量)，最好占 1-25 % (重量)。用于本发明的胶态二氧化硅的含量通常占抛光剂组合

物总量的 0.05-50 % (重量), 最好占 0.1-30 % (重量)。如果气相二氧化硅或胶态二氧化硅的含量过少, 则抛光速率太低而无法使用。而若含量过大, 分散液不能保持均匀, 组合物的粘度也太大, 以致有时难以使用。

水

用于本发明中的水可以是工业水、城市水、离子交换水、蒸馏水、纯水、超纯水等, 并无特别限制, 只要所用的水不会影响本发明的效果即可。本发明抛光组合物中水的含量通常占包括气相二氧化硅、碱性钾化合物和水的抛光剂组合物总量的 49.5-99.89 % (重量), 最好占 74.6-98.9 % (重量)。对于包括胶态二氧化硅和水的本发明抛光剂组合物, 水的含量通常占总量的 48.5-99.95 % (重量)。对于包括胶态二氧化硅、含氮碱性化合物和水的本发明抛光剂组合物, 水的含量占总量的 45-99.94 % (重量), 最好占 65-99.89 % (重量)。

碱性钾化合物/含氮碱性化合物

用于本发明抛光剂组合物的碱性钾化合物或含氮碱性化合物是通过化学反应加速其对表面进行抛光过程的。所述的碱性钾化合物或含氮碱性化合物也起着用于作为主要磨粒的气相二氧化硅或胶态二氧化硅的分散剂的作用。

与气相二氧化硅同时使用, 或视需要与胶态二氧化硅同时使用的用于本发明的碱性钾化合物, 只要不影响本发明的效果, 可以使用任何一种碱性钾化合物。一种理想的碱性钾化合物为氢氧化物、磷酸盐、焦磷酸盐、亚磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐、硼酸盐、次氯酸盐、次溴酸盐、或者羧酸盐如葡糖酸盐、乳酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐、马来酸盐、甘醇酸酯、丙二酸盐、甲酸盐或草酸盐, 优选的是用一种弱酸的盐。

抛光剂组合物中的碱性钾化合物的含量, 在与气相二氧化硅同时使用时, 通常占抛光剂组合物总量的 0.01-0.5 % (重量), 最好占 0.1-0.4 % (重量)。当与胶态二氧化硅同时使用时, 碱性钾化合物的含量最好至多占抛光剂组合物总量的 1.5 % (重量)。

用于本发明的含氮碱性化合物, 当气相二氧化硅或胶态二氧化硅同时使用时, 可以是铵化合物、胺化合物等, 只要不影响本发明的效果, 可以使用任何一种含氮碱性化合物。氨为一种典型的化合物。具体说来, 如与气相二氧化硅同时使用, 宜用的含氮碱性化合物有氢氧化铵、硅酸铵、磷酸铵、碳酸铵、硼酸铵、次氯酸铵、次溴酸铵或某一种胺化合物, 宜用弱酸的铵盐。如与胶态二氧化硅

同时使用时，宜用的含氮碱性化合物有氢氧化铵、磷酸铵、碳酸铵、硅酸铵、硼酸铵、次氯酸铵、次溴酸铵、羧酸铵如葡糖酸铵、丙二酸铵、甲酸铵或草酸铵，宜用弱酸的铵盐。

抛光剂组合物中含氮碱性化合物的含量，在与气相二氧化硅同时使用时，通常占抛光剂组合物总量的 0.01-1 % (重量)，最好是 0.1-0.5 % (重量)。当与胶态二氧化硅同时使用时，抛光剂组合物中含氮碱性化合物的含量最好占抛光剂组合物总量的 0.01-5 % (重量)。如果含氮碱性化合物的含量过少，则抛光速率太低。另一方面，如果含量过大，则在循环使用时，对二氧化硅薄膜的初始抛光速率常较大，但循环使用时，抛光速率显著降低。

抛光剂组合物

本发明的抛光剂组合物的制备，通常是以预定的量将上述组份、即气相二氧化硅及碱性钾化合物或含氮的碱性化合物，或者胶态二氧化硅和需要时用的碱性钾化合物或含氮碱性化合物混入水中加以分散或溶解。上述组份及需要时添加的各种添加剂(以下将详述)的分散或溶解的顺序并无特别的限制。例如，可以先在水中分散气相二氧化硅或胶态二氧化硅，然后将碱性钾化合物或含氮碱性化合物溶解于其中；或者先将碱性钾化合物或含氮碱性化合物溶于水成为水溶液，再将气相二氧化硅或胶态二氧化硅分散于其中。另外，也可将气相二氧化硅或胶态二氧化硅以及碱性钾化合物或含氮碱性化合物同时混合于水中，同时使其分散和/或溶解。

本发明的抛光剂组合物含有碱性钾化合物或含氮碱性化合物，但是，该碱性钾化合物或含氮碱性化合物也可在抛光剂组合物中取得。即可以同时使用如氯化钾或硝酸钾那样的中性或酸性的钾盐或者如氯化铵或硝酸铵那样的中性或酸性的含氮盐，以及如氢氧化钠那样的碱性化合物，以获得如同将碱性钾化合物或含氮碱性化合物添加到抛光剂组合物那样的状态。然而，在这种方法中，如下所述，电导率会变得过大；或者因存在过多的离子而产生纯度差的问题。因此通常是直接使用碱性钾化合物或含氮碱性化合物。

可以选用不同的分散或溶解方法。例如，可用搅拌器搅拌或超声波分散进行分散或溶解。

另外，在制备本发明抛光剂组合物时，可以加入各种已知的添加剂，根据待为的是保持即稳定抛光产品的质量、或者是按照所需抛光处理的制品类型，处理条件以及其它抛光要求而定。

上述另可加入的添加剂的适用例子包括：(a)如将气相二氧化硅用作磨粒，则可加入气相二氧化硅以外的二氧化硅，如胶态二氧化硅和沉淀的二氧化硅；如将胶态二氧化硅用作磨粒，则可添加胶态二氧化硅以外的二氧化硅，如气相二氧化硅及沉淀二氧化硅；(b)纤维素类，如纤维素、羧甲基纤维素及羟乙基纤维素等；(c)水溶性醇，如乙醇、丙醇及乙二醇；(d)表面活性剂，如烷基苯磺酸钠及甲醛与萘磺酸的缩合物；(e)有机聚阴离子物质，如木素磺酸盐和聚丙烯酸酯；(f)无机盐，如硫酸铵、氯化镁、乙酸钾及硝酸铝；(g)水溶性聚合物(乳化剂)，如聚乙烯醇；(h)铝的氧化物，如铝溶胶和气相氧化铝；(i)锆的氧化物，如气相二氧化锆；(j)钛的氧化物，如气相二氧化钛等等。

本发明的抛光剂组合物按照下述的方法制备。在含有气相二氧化硅、碱性钾化合物及水时，其电导率为 $100-5,500\mu\text{s}/\text{cm}$ ，较好的是 $500-4,000\mu\text{s}/\text{cm}$ 。在含有气相二氧化硅、含氮碱性化合物及水时，其电导率为 $100-1,500\mu\text{s}/\text{cm}$ ，较好的是 $300-1,200\mu\text{s}/\text{cm}$ 。在含有胶态二氧化硅及水时，其电导率为 $30-5,000\mu\text{s}/\text{cm}$ ，较好的是 $500-4,000\mu\text{s}/\text{cm}$ 。在含有胶态二氧化硅、含氮碱性化合物及水时，其电导率为 $30-1,500\mu\text{s}/\text{cm}$ ，较好的是 $50-1,200\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

如果在使用气相二氧化硅作为磨粒，抛光剂组合物的电导率小于 $100\mu\text{s}/\text{cm}$ 或者使用胶态二氧化硅作为磨粒，抛光剂组合物的电导率小于 $30\mu\text{s}/\text{cm}$ 时，则很难充分地分散气相二氧化硅。另一方面，对于含有气相二氧化硅、碱性钾化合物及水的组合物，当电导率超过 $5,500\mu\text{s}/\text{cm}$ ，或者对于含有胶态二氧化硅及水的组合物，当电导率超过 $5,000\mu\text{s}/\text{cm}$ ，或者对于含有气相二氧化硅或胶态二氧化硅、含氮碱性化合物及水的组合物，当电导率超过 $1,500\mu\text{s}/\text{cm}$ ，则在循环重复使用抛光剂组合物时，抛光速率会显著下降。

本发明抛光剂组合物的 pH 通常在 7 以上，因此它是稳定地含有碱性化合物的。

本发明的抛光剂组合物可以制成浓度较高的储备溶液，可以存储或输送，而在实际的抛光使用时则稀释使用。前述浓缩液优选的浓度范围是指实际用于抛光处理时的范围。因此，如果所述的组合物以储备溶液的形式存放或输送，它应制成较高的浓度。

如上所述的本发明抛光剂组合物是高纯的，因此用它可以获得质量优良的抛光表面。所以它可用来对半导体晶片、光掩模、各种用于存储硬盘的基片、合成树脂等进行抛光。在循环使用本发明抛光剂组合物时，虽重复使用，可以克服对二氧化硅薄膜抛光速率降低的缺点，具有优异的抛光加工稳定性。因此本发明的

抛光剂组合物适用于半导体工业中电路晶片的 CMP 加工。

下面，将参照实施例，更详细地说明本发明的抛光剂组合物。但是，应该理解，本发明并不受下述实施例具体情况限制。

抛光剂组合物的制备

首先，用一搅拌器将气相二氧化硅(商品名：Aerosil 50，其初级粒子的平均粒径为：55nm，由日本 aerosil 公司制造)作为磨粒分散于水中，获得磨粒浓度为 12 % (重量)的浆料。然后，再将胶态二氧化硅(初级粒子平均粒径为：0.035 μm ，)同样分散于水中获得磨粒浓度为 20 % (重量)的浆料。接着，按表 1 所述的量，将一种碱性钾化合物或含氮碱性化合物分别加入这两种浆料中，混合，获得实施例 1-12 及比较例 1-11 的试样。对实施例 9 的试样未加入碱性钾化合物。

电导率的测试

制得所述组合物后，对实施例 1-12 及比较例 1-11 的试样，分别在同样的条件下测得其电导率。结果示于表 1。

抛光试验

然后对实施例 1-12 及比较例 1-11 的试样进行抛光测验。

作为被抛光的物件，使用了具有由热氧化方法形成的二氧化硅薄膜的 6 英寸硅晶片(外径约 150mm)。对其二氧化硅薄膜表面进行抛光。

抛光剂组合物的抛光及循环使用按以下述方法进行：

首先，将以覆有二氧化硅薄膜的晶片装在抛光机上，在下述条件下抛光 3 分钟：

然后，从抛光机上取下晶片，用一修整材料和纯水清洗抛光盘 1 分钟。抛光用过的抛光剂组合物收集下来，相继用两个各具有 10 μm 网眼直径和 5 μm 网眼直径开孔的过滤器进行过滤，再用于以后的抛光处理。

上述一系列的操作作为一组，重复进行了 6 组这样的操作。

抛光条件

抛光机：单面抛光机(抛光座直径：570mm)

抛光机的抛光台：层叠聚氨酯(IC-1000/Suba 400 Rodel 公司(USA)制造)制成的抛光盘

抛光压力: $490/\text{cm}^2$

抛光台的旋转速度: 35rpm

抛光剂组合物的喂入速率: 150cc/分

对晶片抛光后, 清洗和烘干, 分别对 60 个试样测得各个晶片用抛光而产生的薄膜厚度减少, 获得抛光速率。

将第一组的抛光速率去除第六组的抛光速率, 获得二氧化硅薄膜的抛光速率的降低比例。结果示于表 1。

表 1

比较 例	抛光剂 成分	添加剂	添加量 (g/l)	电导率 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	抛光速率(nm/分)						抛光速率 保持比(%)
					1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	
1	气相二氧化硅	氢氧化钾	6	5800	181	180	175	172	170	166	91.7
2	气相二氧化硅	焦磷酸钾	6	7500	140	137	135	134	131	128	91.4
3	气相二氧化硅	碳酸钾	6	8200	149	148	143	140	139	136	91.2
4	气相二氧化硅	氨	15	2500	160	155	157	155	153	147	91.9
5	气相二氧化硅	哌嗪	50	2000	28	28	26	25	26	25	89.3
6	胶态硅	氢氧化钾	20	7000	115	115	112	110	108	105	91.3
7	胶态硅	焦磷酸钾	20	14000	89	87	86	83	83	81	91.0
8	胶态硅	碳酸钾	20	12500	90	89	87	85	83	82	91.1
9	胶态硅	氨	60	3200	120	119	116	113	111	110	91.7
10	胶态硅	乙二胺	60	2700	85	83	80	81	80	78	91.8
11	胶态硅	磷酸三氨	60	43000	85	85	82	82	80	77	90.6

表 1(续)

比较 例	抛光剂 成分	添加剂	添加量 (g/l)	电导率 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	抛光速率(nm/分)						抛光速率 保持比(%)
					1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	
1	气相二氧化硅	氢氧化钾	3	3500	176	176	172	174	172	172	97.7
2	气相二氧化硅	焦磷酸钾	3	3200	137	137	136	135	135	134	97.8
3	气相二氧化硅	碳酸钾	3	3200	145	143	143	141	142	141	97.2
4	气相二氧化硅	氨	3	1200	154	153	152	152	151	151	98.1
5	气相二氧化硅	哌嗪	3	300	22	23	23	22	22	22	100.0
6	胶态硅	氢氧化钾	10	2050	112	113	114	113	113	112	100.0
7	胶态硅	焦磷酸钾	4.5	4000	87	87	86	86	86	86	97.7
8	胶态硅	碳酸钾	6	4000	88	87	87	86	86	86	97.7
9	胶态硅	(无)	0	80	70	70	70	70	70	70	100.0
10	胶态硅	氨	5	1400	100	100	200	99	100	99	99.0
11	胶态硅	乙二胺	5	760	80	80	80	80	80	80	100.0
12	胶态硅	磷酸三氨	1	1080	80	79	80	80	79	79	98.8

从表 1 结果可见, 本发明的抛光剂组合物, 其抛光速率并不比电导率高的通常抛光剂组合物低多少。而在循环使用时, 其抛光速率的降低却较小, 因此可获得稳定的抛光速率。

而且, 使用于这些试验的晶片抛光后无一显示如划痕之类的表面缺陷。在抛光表面的状态上也没有产生什么问题。

如上所述, 本发明的抛光剂组合物, 其抛光速率即使在循环重复使用时也降低很少, 它稳定地保持初始阶段的高抛光速率, 使抛光加工稳定。